

Benzyldialkylphosphinimide

[6. Mitt. über Sila-Riechstoffe und Riechstoff-Isostere]

Wannagat, Ulrich
Münstedt, Rainer

Veröffentlicht in:
Abhandlungen der Braunschweigischen
Wissenschaftlichen Gesellschaft Band 36, 1984,
S.15-25



Verlag Erich Goltze KG, Göttingen

Benzyl dialkylphosphinimide¹⁾

[6. Mitt. über Sila-Riechstoffe und Riechstoff-Isostere²⁾]

Von **Ulrich Wannagat*** und **Rainer Münstedt**, Braunschweig

(Eingegangen am 23.2.1984)

Summary

The title compounds (**E**) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{-PRR}' = \text{NH}$ ($\text{R}, \text{R}' = \text{methyl, ethyl}$) were prepared according to schemes 2 and 3 and confirmed in their structure by elemental analysis, ^1H and ^{31}P NMR, mass and infrared spectra. They are not distillable and decompose at temperatures higher than 100°C forming stilbene, and they are transformed by deuteriochloroform into $\text{C}_6\text{H}_5\text{CD}_2\text{-PRR}' = \text{ND}$. The reactions point to rearrangements $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{-PRR}' = \text{NH} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{CH} = \text{PRR}'\text{-NH}_2$. The compounds **E** have the odour of chlorinated hydrocarbons with a metallic side note and quite a different quality of smell in comparison with the isosteric silanols $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{-SiRR}'\text{-OH}$ with their flowery note of high intensity. The observations are contrary to the theory of AMOORE ("Size and shape of molecules rule their smell qualities").

Zusammenfassung

Die Titelverbindungen (**E**) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{-PRR}' = \text{NH}$ ($\text{R}, \text{R}' = \text{Methyl, Ethyl}$) wurden entsprechend der in den Schemata 2 und 3 aufgezeigten Wege mit guten Ausbeuten dargestellt und in ihrer Struktur durch Elementaranalysen, ^1H - und ^{31}P -NMR-, Massen- und IR-Spektren abgesichert. Sie lassen sich unter vermindertem Druck nicht destillieren, sondern zersetzen sich bereits ab 100°C thermisch unter Stilbenbildung. Von Deuteriochloroform werden sie in $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{-PRR}' = \text{ND}$ übergeführt. Diese Reaktionen lassen auf Umlagerungen $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{-PRR}' = \text{NH} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{CH} = \text{PRR}'\text{-NH}_2$ schließen. Die Verbindungen **E** riechen nach chlorierten Kohlenwasserstoffen mit metallischer Beinote und somit völlig anders als die isosteren Silanole $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{-SiRR}'\text{-OH}$ mit ihrer intensiv blumigen Note. Diese Beobachtungen stehen im Gegensatz zu der Geruchstheorie von AMOORE, wonach Größe und Gestalt eines Duftstoffmoleküls für deren Geruchsqualität bestimmend sind.

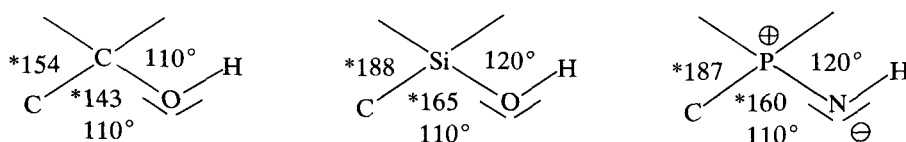
1. Einführung

Nach der heute vorherrschenden Anschauung von AMOORE³⁾ sind Größe und Gestalt eines Duftstoffmoleküls primär für dessen Geruchsqualitäten verantwortlich.

* Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität, Pockelstraße 4, D-3300 Braunschweig (West-Germany).

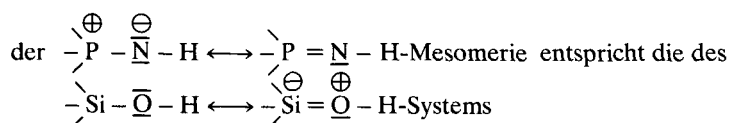
Wir konnten zeigen, daß eine Sila-Substitution in carbinolartigen Duftstoffen mit blumiger Note trotz Streckung des Moleküls um einige Prozent, trotz Änderung der Winklung am Kopf des Moleküls und trotz Erhöhung der Acidität der Hydroxylgruppe nur eine Verschiebung der Geruchsnance bewirkt.

Schema 1: Bindungssituation in Carbinolen, Silanolen und Phosphinimiden



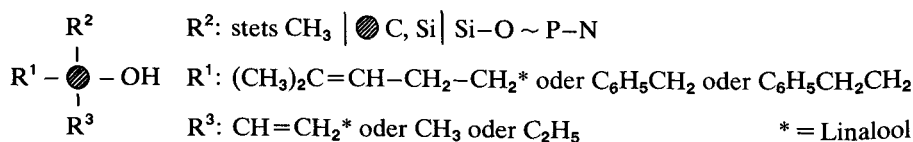
(mit Atomabständen* (pm) und Bindungswinkeln (häufigste Mittelwerte))

So besitzt z.B. Linalool vornehmlich eine Maiglöckchen-, Sila-Linalool eine Hyazinthennote, α -Terpineol eine Flieder-, Sila-Terpineol wiederum eine Maiglöckchen-Note²⁾⁴⁾. Wir wollten nunmehr überprüfen, ob diese leichte Duftverschiebung auch noch bei Phosphinimiden als Isosteren der Silanole erhalten bleibt. Da Si und P einerseits, O und N andererseits als Nachbaratome im Periodensystem etwa das gleiche Volumen beanspruchen, da die weiteren Substituenten nicht geändert werden und da praktisch auch eine sehr ähnliche elektronische Umgebung vorliegt:



sollten in Einklang mit der AMOORESchen Theorie isostere Silanole und Phosphinimide gleiche oder zumindest sehr ähnliche Geruchsqualitäten besitzen.

Die Linalool-Duftnote geht auch von strukturell verwandten Benzyl- und 2-Phenylethyldialkylcarbinolen und deren Sila-Analoga⁵⁾ aus:



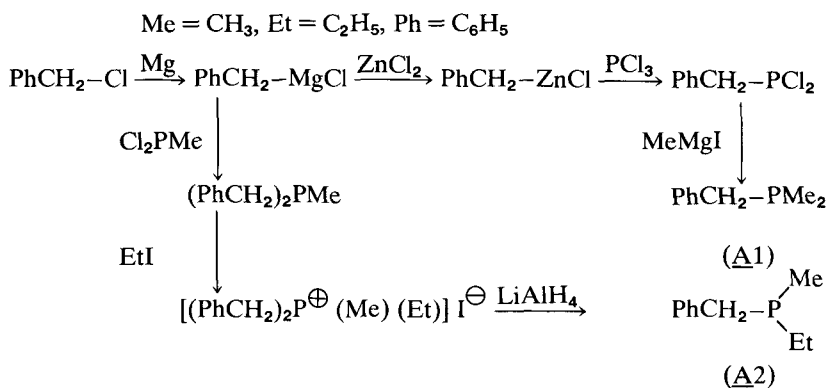
So wählten wir die Phosphinimide mit $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ und $\text{R}^3 = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ wegen ihrer leichteren Zugänglichkeit als vergleichbare Isostere zugehöriger Silanole.

Triorganylphosphinimide mit nur einer Benzylgruppe waren bisher unbekannt. APPEL konnte im Rahmen seiner klassischen Untersuchungen⁶⁾ über diese Stoffklasse zwar die Vorstufen der Benzylalkylarylaminophosphoniumsalze $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{P}(\text{Alk})(\text{Ar})\text{NH}_2]\text{X}$ herstellen⁷⁾, beschrieb jedoch – im Gegensatz zu Verbindungen mit anderen Organylsubstituenten als Benzyl – nicht deren Überführung in die freien Imide. Tribenzylphosphinimid, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{P}=\text{NH}$, wurde jedoch bereits 1974 von ROSS dargestellt⁸⁾.

2. Zur Darstellung der Benzyl-diorganylphosphinimide

Als Vorstufe für die Benzyltrialkylphosphinimide E kamen nur die entsprechenden Benzyltrialkylphosphine A in Frage. Wir stellten sie, allgemein bekannten Methoden folgend, diese jedoch in der Abfolge der Schritte ändernd und dabei deutlich bessere Ausbeuten erhaltend, nach dem in Schema 2 gezeigten Überblick dar.

Schema 2: Zur Darstellung der Benzyltrialkylphosphine A1 und A2



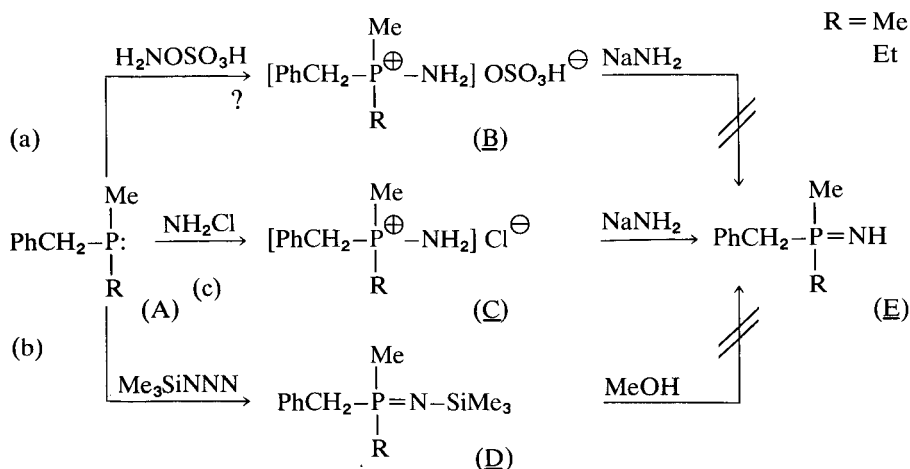
A2 war bisher unbekannt. Die leichtbewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit kann sich an porösen Oberflächen – wie z. B. Schliffverbindungen – von selbst an der Luft entzünden.

Für die Überführung der Phosphine A in die Benzyltrialkylphosphinimide E schienen drei Wege offenzustehen (Schema 3).

(a) Die Umsetzungen mit Hydroxylamin-O-sulfonsäure in Anlehnung an APPEL⁹⁾ führten nicht zu einheitlichem B. Laut ³¹P-NMR-Spektren entstanden zwei Produkte in annähernd gleichem Verhältnis, die nicht voneinander getrennt werden konnten.

(b) Es ließ sich wohl D auf dem skizzierten Wege darstellen¹⁰⁾. Versuche, daraus nach einem Verfahren von BIRKOFER¹¹⁾ die Trimethylsilylgruppe mit Methanol abzuspalten, ergaben aber kein E; sie verliefen offensichtlich unter Solvolysen der PN-Bindung. Bereits andere Autoren^{12) 13)} wiesen darauf hin, daß aus sterischen Gründen bei Anwesenheit von Methylsubstituenten an P bevorzugt Methanolyse unter PN-statt SiN-Bindungsbruch stattfindet. Wir hatten anfangs gehofft, daß die größeren Benzyl- und Ethylsubstituenten in D2 die Solvolysen von der PN- auf die SiN-Bindung hin würden abdrängen können.

Schließlich waren die Chloraminierungen von A, die in hohen Ausbeuten zu den Benzyl-dialkyl-aminophosphoniumchloriden C führte, und die ebenfalls mit sehr guten Ausbeuten verlaufende Weiterumsetzung von C mit Natriumamid in flüssigem Ammoniak für die Synthese von E erfolgreich. Das dafür benötigte Chloramin wurde

Schema 3: Zur Darstellung der Benzyldialkylphosphinimide E

in einer Gasphasenreaktion aus Chlor und Ammoniak dargestellt¹⁴) und in die benzolische Lösung von A eingeleitet. Eine Deprotonierung der C-Kationen mit Methyl-lithium in Benzol verlief wesentlich schlechter als die Umsetzung mit NaNH_2 und flüssigem NH_3 .

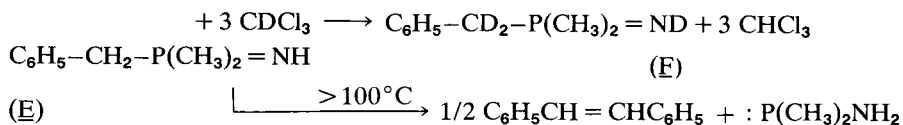
3. Einige Eigenschaften und Reaktionen der Benzyldialkylphosphinimide

Die Benzyldialkylaminophosphoniumchloride C bilden aus Acetonitril/Diäthyl-ether (1:1) farblose, relativ scharf schmelzende Kristalle aus. Sie zerfließen an feuchter Luft und werden von Wasser zu Triorganylphosphinoxiden und Ammoniumchlorid hydrolysiert. Mit wäßriger Silbernitratlösung fällt sofort Silberchlorid aus.

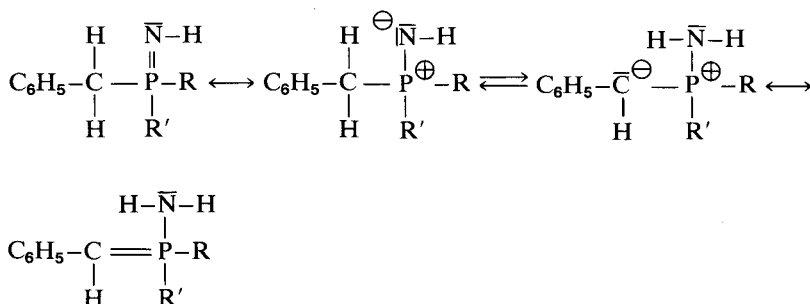
Die Benzyldialkylphosphinimide E kristallisieren aus n-Pentan/Benzol in farblosen Nadeln, die unterhalb 100°C schmelzen, sich aber bei Versuchen zur Destillation zersetzen. Sie sind an der Luft zerfließlich und reagieren mit Wasser rasch zu Phosphinoxiden und Ammoniak. In Chloroform, Benzol und Acetonitril sind sie gut, in Petrolether unlöslich. Lösungen in Benzol weisen kryoskopischen Bestimmungen nach auf Monomere hin.

Einige überraschende Eigenschaften ließen uns anfangs an ihrer Existenz zweifeln. So ergab das Massenspektrum für E1 nicht (nur) den erwarteten Molpeak bei $m/e = 167$, sondern als höchsten Peak einen um 13 Masseneinheiten höheren Wert bei $m/e = 180$ in hoher Intensität. Ein in CDCl_3 aufgenommenes Protonenresonanzspektrum von E1 zeigte wohl Phenyl- und Methylprotonen, nicht jedoch die CH_2 -Protonen der Benzylgruppe an. Reduzierte man aber die Einlaßtemperatur im Massenspektrum von 60 auf 35°C , so verschwand der m/e -Peak. Auch fanden sich die benzyli-schen CH_2 -Protonen in Deuterobenzol als Lösungsmittel wieder vor. Die

Rätsel lösten sich in der Erkenntnis, daß der m/e-180-Peak aus einer thermischen Zersetzung von E1 zu Stilben herrührte und daß die benzyliischen CH_2 -Protonen mit Deuteriochloroform innerhalb einer halben Stunde ausgetauscht werden:



Von weiteren Reaktionen der Benzylodialkylphosphinimide E sei vorweggenommen die leichte Reaktion mit Aldehyden im Sinne einer HORNER-WITTIG-Reaktion, jedoch ohne Zusatz starker Basen als Deprotonierungsmitteln¹⁵⁾. Alle diese Reaktionen weisen darauf hin, daß sich in den E bei thermischer Belastung oder bei Annäherung geeigneter Reaktionspartner Gleichgewichte



einstellen, die unter Normalbedingungen überwiegend nach links verlagert sind.

4. Geruchsbeurteilung¹⁶⁾

Es überraschte bereits, daß die isosteren Silanole $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{-Si(CH}_3)_2\text{R-OH}$ und Phosphinimide $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{-P}^{\oplus}(\text{CH}_3)_2\text{R-N}^{\ominus}\text{H}$ (mit $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$) weitgehend unterschiedliche Konsistenz zeigten. So siedeten die ersteren unverändert bei vermindertem Druck (1 Torr) etwas unterhalb 100°C , die letzteren zersetzten sich dabei jedoch zu Stilben, und die Silanole blieben bis weit unterhalb 0°C flüssig, während die Phosphinimide noch oberhalb 50°C kristallin waren.

Die Phosphinimide E zeigten auch nicht den intensiv blumigen, von einer mai-glöckchen-rosenartigen Note des Linalools zu einer mehr hyazinthenartigen Note verschobenen Duftcharakter der erwähnten Silanole, sondern in schwächerer, aber durchaus noch deutlicher Intensität einen Geruch nach chlorierten Kohlenwasserstoffen mit metallischer Unternote. Diese Beobachtung deckt sich überhaupt nicht mit den eingangs erwähnten Theorien von AMOORE³⁾. Chlorierte Kohlenwasserstoffe wurden weder im Verlaufe der Darstellung noch bei der Umkristallisation verwandt. Nach relativ kurzer Zeit schlägt der Geruch in eine Ammoniaknote um, die wegen der Hydrolyse der Phosphinimide E auch zu erwarten ist. Die Geruchsintensität von E1 ist etwas schwächer als die von E2.

5. Experimenteller Teil¹⁷⁾

Benzylchlorphosphin

Es wurden in Anlehnung an ERLNMEYER et al.¹⁸⁾ 190 g (1.5 mol) Benzylchlorid in 500 ml Diethylether (=Et) unter Rühren zu 40 g (1.65 mol) Magnesiumspänen in 1600 ml Et so zugetropft, daß kräftiges Rückflußsieden entstand, noch 2 h unter Erhitzen zum Rückflußsieden weitergerührt, danach nach Kühlen auf 0–5°C innerhalb 5 h eine Lösung von 205 g (1.5 mol) wasserfreiem – zuvor einige h im Feinvakuum getrocknetem – Zinkchlorid in 600 ml Et zugetropft und die erhaltene Suspension nach Stehenlassen für 0.5 h bei 20°C über ein biegsames Polyethylenverbindungsstück portionsweise in eine gerührte Lösung von 206 g (1.5 mol) PCl₃ in 800 ml siedendem Et gegeben. Vor jeder Zugabe der nächsten Portion soll dabei ein kräftiger Rückfluß auftreten. Schließlich wurde 3 h unter Rückflußsieden weitergerührt, nach Abkühlen filtriert, der Niederschlag dreimal mit je 200 ml Petrolether (50/70°C) (=PEt) gewaschen und der vereinigte organische Flüssigkeitsanteil über eine 1 cm dicke Schicht von Natriumsulfat (wasserfrei) filtriert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels und frakt. Destillation des Rückstandes im Feinvakuum über eine Vigreuxkolonne fielen 229 g (79%; Lit.¹⁸⁾ 42% bei dreifach kleinerem Ansatz) C₆H₅CH₂PCl₂ an. Sdp. 68–70°C/0.8 Torr (Lit.⁹⁾ 110–111°C/12 Torr).

¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ [ppm] = 3.51 (d, 2H, CH₂; ²J_{H,P} 16.5 Hz), 7.1–7.2 (m, 5H, C₆H₅). – ³¹P-NMR (direkt): δ = 179.2 (s, ¹H-entkoppelt; t, ¹H-unentkoppelt; ²J_{H,P} 16.5 Hz).

Benzyltrimethylphosphin (A1)

Es wurden in Anlehnung an JERCHEL¹⁹⁾ (Darstellung) sowie RYSCHKE-WITSCH²⁰⁾ (Aufarbeitung) 79 g (0.41 mol) Benzylchlorphosphin in 100 ml Et bei 0–5°C unter Rühren zu einer aus 38.5 g Mg, 221 g Methyljodid und 450 ml Et bereiteten und mit 1000 ml Et verdünnten Methylmagnesiumjodidlösung (1.56 mol) getropft, 2 h unter Rückflußsieden weitergerührt, 24 h bei 20°C stehen gelassen und danach 1500 ml kalt gestättigte wäßrige NH₄Cl-Lösung bei –5 bis 0°C innerhalb 4 h unter Rühren hinzugegeben. Anschließend schüttelt man die abgetrennte wäßrige Phase dreimal mit je 100 ml Et aus, trocknet die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄, filtriert, destilliert das Lösungsmittel ab und erhält so nach mehrmaliger frakt. Destillation des Rückstandes über eine Vigreuxkolonne 40.5 g (65%; Lit.¹⁹⁾ 49%) A1. Alle Aufarbeitungsoperationen sollten unter Schutzgas durchgeführt werden, da sonst infolge Luftoxydation hohe Ausbeuteverluste auftreten.

Sdp. 78–80°C/5 Torr (Lit.¹⁹⁾ 93–96°C/12 Torr, n_D²⁰ 1.5480 (Lit. 1.5416²¹⁾), d₄²⁰ 0.8720. Molrefraktion nach EISENLOHR: Ber. 235.3, Gef. 235.6.

¹H-NMR (CHCl₃): δ = 0.49 (d, 6H, CH₃; ²J_{H,P} 2.9 Hz), 2.11 (d, 2H, PCH₂C_{ar}; ²J_{H,P} 1.6 Hz), 6.8–7.0 (m, 5H, C₆H₅). Lit.²²⁾: 0.93 d (2.75 Hz), 2.66 s, 7.1 m. – ³¹P-NMR (direkt): δ = –47.0 (Lit.²³⁾ –46.9); s, ¹H-entkoppelt; m, ¹H-unentkoppelt. – MS: identisch mit ²⁴⁾.

Dibenzyl-ethyl-methylphosphoniumiodid

wurde analog²⁵⁾ durch Zutropfen einer Lösung von 81.8 g (0.7 mol) Dichlormethylphosphin in 200 ml Et zu einer aus 35.7 Mg, 182.3 g Benzylchlorid und 450 ml Et bereiteten und mit 800 ml Et verdünnten Grignardlösung (1.44 mol), Aufarbeitung mit wäßriger NH_4Cl -Lösung, Isolierung des entstandenen Dibenzylmethylphosphins als Rohprodukt, Zugabe von 436.8 g (2.8 mol) Ethyliodid, 50 h Rühren unter Rückflußerhitzen und Umkristallisation aus Isopropanol/Ethanol (3:1) in einer Ausbeute von 220 g (82%; Lit.¹⁵⁾ 84% vor Umkristallisation) gewonnen. Smp. 121–123°C (Lit.¹⁵⁾ 122–123°C).

^1H -NMR (CDCl_3/TMS): δ = 1.06 (d von t, 3H, CCH_3 ; $^3\text{J}_{\text{H,P}}$ 19.0 Hz, $^3\text{J}_{\text{H,H}}$ 7.2 Hz), 1.92 (d, 3H, PCH_3 ; $^2\text{J}_{\text{H,P}}$ 13.2 Hz), 2.0–2.7 (m, 2H, $\text{PCH}_2\text{C}_{\text{al}}$), 4.23 (d, 4H, $\text{PCH}_2\text{C}_{\text{ar}}$; $^2\text{J}_{\text{H,P}}$ 15.0 Hz), 7.0–7.5 (m, 10H, C_6H_5). – ^{31}P -NMR (CH_2Cl_2): δ = 30.7 (s, ^1H -entkoppelt; m, ^1H -unentkoppelt).

Benzyl-ethyl-methylphosphin (A2)

Man erhitzt eine Mischung aus 220 g (0.57 mol) des obigen Phosphoniumiodids mit 23.2 g (0.61 mol) Lithiumaluminiumhydrid in 2500 ml THF 6 h zum Rückflußsieden, destilliert anschließend ca. 2000 ml THF ab, tropft innerhalb 3 h bei 0–5°C 2000 ml einer 20%igen wäßrigen K-Na-Tartratlösung unter Rühren vorsichtig hinzu, wobei sich H_2 entwickelt, extrahiert die abgetrennte wäßrige Phase dreimal mit je 200 ml Et, trocknet die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 , filtriert und destilliert Lösungsmittel und entstandenes Toluol bei ca. 100 Torr über eine Vigreuxkolonne weitgehend ab. Fraktionierte Destillation des Rohprodukts im Feinvakuum über dieselbe Kolonne ergibt 77.4 g (82%) A2. Alle Operationen müssen unter Schutzgas durchgeführt werden.

Sdp. 99–100°C/11 Torr, n_{D}^{20} 1.5510. Leichtbewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die an der Luft sofort zum entsprechenden Triorganylphosphinoxid reagiert, an porösen Oberflächen bisweilen unter Selbstentzündung.

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{P}$ (166.21). Ber./Gef.: %C 72.27/70.8 H 9.10/9.1 P 18.64/18.7. Molrefraktion nach EISENLOHR: 255.9/257.8.

^1H -NMR (CDCl_3/TMS): δ = 0.7–1.0 (m, 3H, CCH_3), 0.86 (d, 3H, PCH_3 ; $^2\text{J}_{\text{H,P}}$ 3.5 Hz), 1.1–1.6 (m, 2H, $\text{PCH}_2\text{C}_{\text{al}}$), 2.64 (d, 2H, $\text{PCH}_2\text{C}_{\text{ar}}$; $^2\text{J}_{\text{H,P}}$ 2.5 Hz), 6.8–7.2 (m, 5H, C_6H_5). – ^{31}P -NMR (CH_2Cl_2): δ = –30.3 (s, ^1H -entkoppelt; m, ^1H -unentkoppelt). – MS: m/e = 166 (63) M^+ , 151 (4) $\text{M}-\text{CH}_3$, 137 (13) $\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5$, 109 (36), 91 (100) C_7H_7^+ , 75 (50) $\text{M}-\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$, 65 (48) $91-\text{C}_2\text{H}_2$ (belegt durch Übergangslinien bei *46.43).

Amino-benzyl-dimethylphosphoniumchlorid (C1)

Ein in einem Chloramingenerator¹⁴⁾¹⁷⁾ aus Chlor, Stickstoff und Ammoniak bei einem Strömungsverhältnis 1:5:20 erzeugtes und NH_2Cl enthaltenes Gasgemisch wurde bei Raumtemperatur und unter Rühren so lange in eine Lösung von 11.5 g (75.6 mmol) A1 in 200 ml Benzol eingeleitet, bis eine Probe der Lösung das PCH_3 -Dublett von A1 im ^1H -NMR-Spektrum nicht mehr aufwies (nach ca. 5 h) und sicher-

heitshalber noch 3 h darüber hinaus. Es wurden danach das ausgefallene Phosphoniumsalz abfiltriert und durch Extraktion mit 200 ml CH_2Cl_2 von festen Verunreinigungen (hauptsächlich NH_4Cl) befreit, das Lösungsmittel vorsichtig abgezogen und das Rohprodukt aus flüssigem Ammoniak (bzw. auch $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Et}$ (1:1)) umkristallisiert. Ausbeute 13.1 g (85%) C1. Smp. 107–108°C.

$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{ClNP}$ (203.65). Ber./Gef.: %C 53.08/52.7 H 7.42/7.4 N 6.88/6.9 P 15.21/15.4 Cl 17.41/17.4.

^1H -NMR (CDCl_3/TMS): $\delta = 1.92$ (d, 6H, PCH_3 ; $^2\text{J}_{\text{H,P}}$ 13.8 Hz), 3.87 (d, 2H, PCH_2C ; $^2\text{J}_{\text{H,P}}$ 16.2 Hz), 5.6 (breites s, 2H, NH_2), 7.0–7.4 (m, 5H, C_6H_5). – MS: $m/e = 168$ (hohe Intensität) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{P}(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$. ^{31}P -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = 50.3$ (s, ^1H -entkoppelt; m, ^1H -unentkoppelt).

Amino-benzyl-ethyl-methylphosphoniumchlorid (C2)

Darstellung analog C1 aus 15.1 g (90.9 mmol) A2 in 300 ml Benzol und durch 14 h Einleiten des Chloramin-Gasgemisches sowie Extraktion mit 300 ml CH_2Cl_2 und Umkristallisation aus $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Et}$ (1:1). Ausölen nach dem Umkristallisieren läßt sich durch mehrfaches Aufbringen einer kleinen Menge (20 ml) von n-Pentan und anschließendes Abdekantieren beseitigen. Ausbeute 14.6 g (74%) C2. Smp. 53–55°C.

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{ClNP}$ (217.68). Ber./Gef.: %C 55.18/54.4 H 7.87/7.8 N 6.43/6.5 P 14.23/14.0 Cl 16.29/16.6.

^1H -NMR (CDCl_3/TMS ; bei Angabe der Multiplizitäten bleibt das Chiralitätszentrum unberücksichtigt): $\delta = 1.15$ (d von t, 3H, CCH_3 ; $^3\text{J}_{\text{H,H}}$ 7.0; $^3\text{J}_{\text{H,P}}$ 16.3 Hz), 1.71 (d, 3H, PCH_3 ; $^2\text{J}_{\text{H,P}}$ 13.0 Hz), 2.0–2.6 (m, 2H, $\text{PCH}_2\text{C}_{\text{al}}$), 3.80 (d, 2H, $\text{PCH}_2\text{C}_{\text{ar}}$; $^2\text{J}_{\text{H,P}}$ 13.0 Hz), 5.8 (breites s, 2H, NH_2), 7.1–7.5 (m, 5H, C_6H_5). – ^{31}P -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = 54.0$ (s, ^1H -entkoppelt; m, ^1H -unentkoppelt). – MS: $m/e = 182$ (hohe Intensität) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{-P}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{NH}_2^+$.

Benzyl-dimethylphosphin-imid (E1)

Es werden auf 12.0 g (50.0 mmol) C1 ca. 100 ml – zuvor über festem KOH getrocknetes – Ammoniak kondensiert und in die auf –50°C gehaltene und stark gerührte Lösung im Stickstoffgegenstrom portionsweise 2.0 g (51.3 mmol) Natriumamid vorsichtig zugegeben. Danach läßt man das Ammoniak langsam verdampfen, nimmt den Rückstand in 100 ml Benzol auf, filtriert von NaCl und nichtumgesetztem C1 ab, läßt das Lösungsmittel im Vakuum abdampfen und kristallisiert schließlich das Rohprodukt aus n-Pentan/Benzol (5:1) um. Ausbeute 7.1 g (85%) E1. Smp. 85–87°C.

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{NP}$. Ber./Gef.: Molmasse 167.19/180 (kryoskop. in Benzol), %C 64.66/64.1 H 8.44/8.4 N 8.38/8.4 P 18.53/18.5.

^1H -NMR (Benzol- d_6/TMS): $\delta = 1.20$ (d, 6H, PCH_3 ; $^2\text{J}_{\text{H,P}}$ 12.50 Hz), 2.86 (d, 2H, PCH_2C ; $^2\text{J}_{\text{H,P}}$ 14.1 Hz), 6.8–7.3 (m, 5H, C_6H_5). – ^{31}P -NMR (Benzol): $\delta = 17.7$ (s, ^1H -entkoppelt; m, ^1H -unentkoppelt). – IR (Benzol): 3375 w νNH , 1305 s $\nu\text{P}=\text{N}$ [cm^{-1}]. – MS (Einlaßtemperatur 35°C; bei höheren Temperaturen treten daneben die Signale des trans-Stilbens (s. u.) auf): $m/e = 168$ (26) $\text{M}^+ + \text{H}$, 167 (30) M^+ , 166 (9)

M–H, 152 (2) M–CH₃, 91 (100) C₇H₇⁺, 76 (69) M–C₆H₅CH₂, 65 (34) 91–C₂H₂. Übergangionen bei 34.59* (167 → 76), 46.43* (91 → 65).

Erhitzt man ca. 2 mmol E1 (bzw. E2) 4 h auf 150 °C (Kolben mit Steigrohr), so bewegt sich ein Flüssigkeitsfilm an den Glaswandungen in kühlere Zonen und erstarrt dort. Zurück bleibt eine schmutzig-ölige Substanz, die sich nicht weiter reinigen läßt. Bei der erstarrten Substanz handelt es sich um *trans*-Stilben:

Ausbeute > 0.8 mmol, Smp. 119–121 °C (Lit.²⁶) 122–124 °C), ¹H–NMR (CDCl₃/TMS) mit δ = 7.12 (s, 2H, CH), 7.1–7.7 (m, 10H, C₆H₅) (identisch mit Lit.²⁷); MS mit m/e = 180 (100), 179 (75), 178 (51), 165 (63), 77 (18), 51 (15) und Übergang-ion bei *151.25 (identisch mit Lit.²⁸).

Die zurückbleibende ölige Substanz ließ sich nicht genau identifizieren. Sicher handelt es sich nicht um das laut Schema Kap. 3 zu erwartende niedrigsiedende Amino-alkyl-methylphosphan, sondern um höherkondensierte Zersetzungsprodukte (mehrere schwache ³¹P-Signale hochfeld zu Phosphorsäure).

Benzyl-dimethylphosphin-imid-d₃ (E1)

Versetzt man ca. 1 mmol E1 mit 0.5 ml CDCl₃, destilliert das Lösungsmittel nach 0.5 h wieder ab, dekantiert den Rückstand mehrmals mit je 5 ml n-Pentan und trocknet schließlich im Feinvakuum, so erhält man das dreifach deuterierte E1 in Form einer leicht gelblich gefärbten kristallinen Masse. Umkristallisationsversuche führten stets nur zu viskosen, blaßgelben Ölen.

C₉H₁₁D₃NP (170.19). ¹H–NMR (CDCl₃/TMS): δ = 1.20 (d, 6H, PCH₃), 6.8–7.3 (m, 5H, C₆H₅). – MS (Einlaßtemperatur 40 °C, in benzolischer Lösung gemessen): m/e = 172 (18) M+D, 170 (23) M⁺, 168 (6) M–D, 93 (100) C₇H₅D₂⁺, 91 (10) C₇H₇⁺.

Benzyl-ethyl-methylphosphin-imid (E2)

Darstellung analog E1 mit 11.4 g (52.4 mmol) C2, 2.1 g (53.8 mmol) NaNH₂, 120 ml Benzol sowie n-Pentan/Benzol (3:1) als Umkristallisierungsmittel. Ausbeute 7.3 g (77%). Smp. 41–43 °C.

C₁₀H₁₆NP. Ber./Gef.: Molmasse 181.22/195 (kryoskop. in Benzol), %C 66.28/66.4 H 8.90/8.8 N 7.73/7.7 P 17.09/16.8.

¹H–NMR (Benzol-d₆/TMS): δ = 0.92 (d von t, 3H, CCH₃; ³J_{H,H} 7.0, ³J_{H,P} 16.8 Hz), 1.13 (d, 3H, PCH₃; ²J_{H,P} 10.2 Hz), ... –1.8 (m, 2H, PCH₂C_{ar}), 2.85 (d, 2H, PCH₂C_{ar}; ²J_{H,P} 14.4 Hz), 6.8–7.1 (m, 5H, C₆H₅). – ³¹P–NMR (Benzol): δ = 23.0 (s, ¹H-entkoppelt; m, ¹H-unentkoppelt). – IR (Benzol): 3380 w νNH, 1300 (1290) s νP=N [cm^{–1}]. – MS (Einlaßtemperatur 35 °C; vgl. MS von E1): 182 (12) M+H, 181 (28) M⁺, 180 (3) M–H, 166 (10) M–CH₃, 152 (2) M–C₂H₅, 91 (100), C₇H₇⁺, 90 (72) M–C₆H₅CH₂, 65 (39) 91–C₂H₂. Übergangionen bei 152.24* (181 → 166), 46.43* (91 → 65), 44.75* (181 → 90).

Benzyl-ethyl-methylphosphin-imid-d₃ (E2)

Darstellung analog E1 aus E2.

$C_{10}H_{13}D_3NP$ (184.22). – 1H -NMR ($CDCl_3/TMS$): $\delta = 0.92$ (d von t, 3H, CCH_3), 1.13 (d, 3H, PCH_3), ... –1.8 (m, 2H, PCH_2C_{at}), 6.8–7.1 (m, 5H, C_6H_5). – MS (Einlaßtemperatur $40^\circ C$, in benzolischer Lösung gemessen): 186 (14) $M+D$, 184 (18) M^+ , 182 (4) $M-D$, 93 (100) $C_7H_5D_2^+$, 91 (6) $C_7H_7^+$.

6. Dank

Unser Dank gilt dem Land Niedersachsen und dem Fonds der Chemischen Industrie (Frankfurt am Main) für die Unterstützung mit Sachmitteln, der Bayer AG (Leverkusen) für die Bereitstellung von Chlorsilanen und der Hoechst AG (Werk Knapsack) für die Überlassung des Methyldichlorphosphans, vor allem aber auch Herrn Dr. Ulrich HARDER, Haarmann & Reimer, Holzminden, für die Geruchsbeurteilung.

Literatur und Fußnoten

- ¹⁾ Die allgemein gehandhabte Nomenklatur für die Verbindungsklasse $RR'R'P=NH$ („Phosphin-imine, -imide, Phosphan-imine, -imide, Iminophosphorane, Phosphazene“) ist unbefriedigend. Wir folgen hier den Richtlinien der International Union of Pure and Applied Chemistry/Organic Chemistry Division/Commission on Nomenclature of Organic Chemistry, 1979 Edition, Sektion D–5.41 und D–5.42, Pergamon Press, Oxford, bezeichnen aber die Stoffklasse vereinfachend als Phosphinimide, obwohl offensichtlich Gleichgewichte (vgl. Kap. 3, Ende) Phosphinimin/Phosphonioimid/Phosphoniomethanid/Methylenphosphoran vorliegen.
- ²⁾ 5. Mitteilung: D. Wrobel und U. Wannagat, Liebigs Ann. Chem. **1983**, 211.
- ³⁾ J. E. Amore, Molecular Basis of Odor. Charles C. Thomas. Springfield (Illinois, USA) 1970.
- ⁴⁾ D. Wrobel und U. Wannagat, Liebigs Ann. Chem. **1982**, 734.
- ⁵⁾ D. Wrobel, R. Tacke, U. Wannagat und U. Harder, Chem. Ber. **115**, 1694 (1982).
- ⁶⁾ R. Appel und A. Hauss, Chem. Ber. **93**, 405 (1960).
- ⁷⁾ R. Appel, G. Köhnlein und R. Schöllhorn, Chem. Ber. **98**, 1355 (1965). G. Köhnlein, Dissertation Univ. Heidelberg, 1963.
- ⁸⁾ B. Ross und K. P. Reetz, Chem. Ber. **107**, 2720 (1974).
- ⁹⁾ R. Appel, W. Büchner und E. Guth, Liebigs Ann. Chem. **618**, 53 (1958).
- ¹⁰⁾ R. Münstedt und U. Wannagat, Monatsh. Chemie (im Druck).
- ¹¹⁾ L. Birkofer und S. M. Kim, Chem. Ber. **97**, 2100 (1964).
- ¹²⁾ T. W. Rave und H. R. Hays, J. Org. Chem. **31**, 2894 (1966).
- ¹³⁾ A. S. Shtepanek, L. M. Tochilkina und A. V. Kirsanov, Zh. Obshch. Khim. **45**, 2117 (1975).
- ¹⁴⁾ H. H. Sisler, F. T. Neth, R. S. Drago und D. Yaney, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 3906 (1954); H. H. Sisler und G. Omietanski, Inorg. Synth. **5**, 92 (1957).
- ¹⁵⁾ U. Wannagat und R. Münstedt, Phosphorus and Sulfur (im Druck).
- ¹⁶⁾ vgl. Danksagung.
- ¹⁷⁾ Einzelheiten siehe Diplomarbeit R. Münstedt, Techn. Universität Braunschweig, 1981. Alle Lösungsmittel sind absolutiert.
- ¹⁸⁾ Th. Weil, B. Prijs und H. Erlenmeyer, Helv. Chim. Acta **35**, 1412 (1952); **36**, 1314 (1953).
- ¹⁹⁾ D. Jerchel, Ber. dtsch. chem. Ges. **76**, 600 (1943).
- ²⁰⁾ M. A. Mathur, W. H. Myers, H. H. Sisler und G. E. Ryschkewitsch, Inorg. Synth. **15**, 128 (1974).

- ²¹⁾ W.J. Bailey und S.A. Buckler, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 3567 (1957).
- ²²⁾ F. Benett, S. G. Bruce und L. Stone, J. Organometal. Chem. **38**, 325 (1972).
- ²³⁾ C. Bangerter und D. Beatty, J. Org. Chem. **42**, 3247 (1977).
- ²⁴⁾ R. G. Kostyanovsky, A. P. Pleshkova, V. N. Voznesensky und Yu. I. Elnatov, Org. Mass Spectrometr. **11**, 237 (1976).
- ²⁵⁾ W.J. Bailey, S. A. Buckler und F. Marktscheffel, J. Org. Chem. **25**, 1999 (1960).
- ²⁶⁾ Beilsteins Handbuch der Org. Chemie **5**, (2), 537.
- ²⁷⁾ NMR Spectra Catalogue, Varian Associates, Palo Alto (Calif.), National Press 1962/63.
- ²⁸⁾ Atlas of Mass Spectral Data, Vol. 2. Interscience Publishers, New York 1969.